

Eng. equiv.  
US Pat. No 4,500,340 (5)

(19)  **Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 081 141**  
**A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82110858.6

(22) Anmeldetag: 24.11.82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 261/08**  
**C 07 D 261/18, C 07 D 271/06**  
**C 07 D 271/10, C 07 D 231/12**  
**C 07 D 233/68, C 07 D 277/24**  
**C 07 D 277/64, C 07 D 285/08**  
**C 07 D 285/12, A 01 N 47/30**

(30) Priorität: 05.12.81 DE 3148291

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.06.83 Patentblatt 83/24

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Becker, Rainer, Dr.  
Im Haseneck 22  
D-6702 Bad Duerkhelm(DE)

(72) Erfinder: Theobald, Hans, Dr.  
Parkstrasse 2  
D-6703 Limburgerhof(DE)

(72) Erfinder: Schirmer, Ulrich, Dr.  
Berghalde 79  
D-6900 Heidelberg(DE)

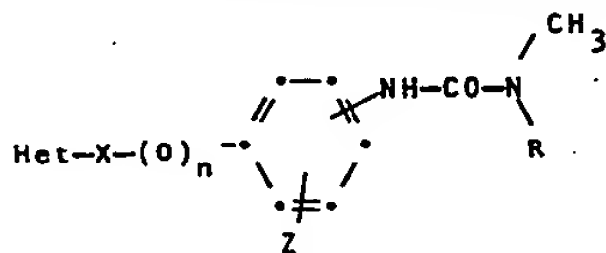
(72) Erfinder: Spiegler, Wolfgang, Dr.  
Amsterdamer Strasse 16  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Seufert, Walter, Dr.  
Bruesseler Ring 28  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Wuerzer, Bruno, Dr.  
Ruedigerstrasse 13  
D-6701 Otterstadt(DE)

(64) Harnstoffderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

(67) Die Erfindung betrifft Harnstoffderivate der Formel



In der R, X, Z, Het und n die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

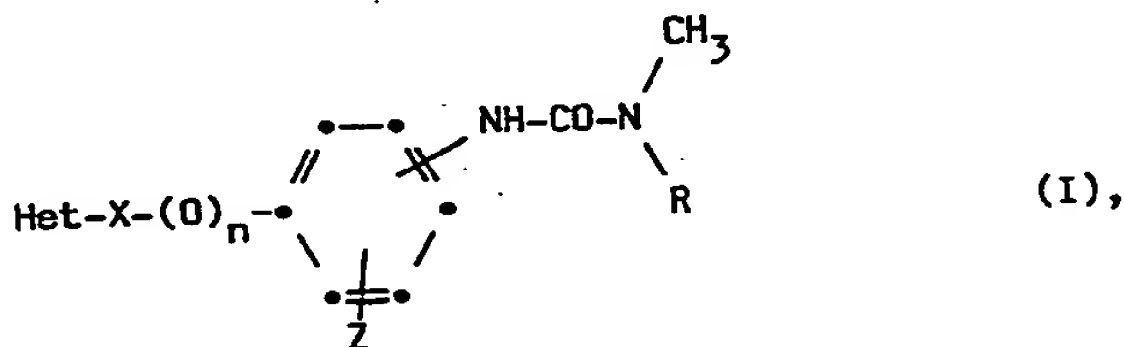
EP 0 081 141 A1

Harnstoffderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Die Erfindung betrifft Harnstoffderivate, Verfahren zu  
5 ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als  
Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung  
unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Wirkstoffen.

Es ist bekannt, daß N'-(Thienyl-alkyl-oxy-phenyl)-N-methyl-  
10 (methoxy)-N-methylharnstoffe herbizid wirksam sind  
(JP-OS 81/133 282).

Es wurde gefunden, daß Harnstoffderivate der Formel



in der

R Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- oder  
Alkoxyrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,

X einen unverzweigten oder verzweigten Alkylenrest mit  
25 bis zu 4 Kohlenstoffatomen,

Z Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl,

Het einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogen-  
alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl oder Alkoxy-  
carbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen oder  
30 durch gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder durch  
gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituierten  
Fünfringheterocyclus mit 1 bis 4 Heteroatomen, ausge-  
wählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stick-  
stoff, Schwefel, mit Ausnahme von Thienyl, oder einen  
35 entsprechenden benzoannelierten, gegebenenfalls in

H/Kl

gleicher Weise substituierten Fünfringheterocyclus und  
n 0 oder 1 bedeuten,  
herbizide Wirkung haben und für Kulturpflanzen selektiv  
sind.

5

In Formel I bedeutet R Wasserstoff, einen Alkyl-,  
Alkenyl-, Alkinyl- oder Alkoxyrest mit bis zu 4 Kohlen-  
stoffatomen, wie Methyl, Methoxy, Ethoxy, Allyl, 1-Methyl-  
-prop-2-ynyl. R bedeutet vorzugsweise Methyl oder Methoxy,  
insbesondere Methoxy.

10

X bedeutet einen unverzweigten oder verzweigten Alkylen-  
rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylen, Dimethy-  
len, 1-Methyl-dimethylen, Trimethylen.

15

Z bedeutet außer Wasserstoff, Methyl und Trifluormethyl,  
Halogen, wie Chlor, Fluor, Brom, insbesondere Chlor.

20

Het steht beispielsweise für Isoxazol-, Oxazol, Thiazol-,  
Oxadiazol-, Thiadiazol-, Pyrazol-, Imidazol-, Triazol-,  
Benzoxazol- oder Benzothiazolringe, die durch Halogen, wie  
Chlor, Fluor, Brom, Alkyl mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen,  
wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Halogenalkyl  
mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, wie Trifluormethyl, Alkoxy  
mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy,  
Halogenalkoxy mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, wie Difluor-  
methoxy, Trifluormethoxy, Alkoxyalkyl mit bis zu 5 Kohlen-  
stoffatomen, wie Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, Ethoxy-  
methyl, durch Alkoxycarbonyl mit bis zu 5 Kohlenstoff-  
atomen, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder durch  
geg benenfalls durch Halogen, wie Chlor, Alkyl, wie  
Methyl, Alkoxy, wie Methoxy, oder Nitro substituiertes  
Phenyl oder Benzyl substituiert s in können.

30

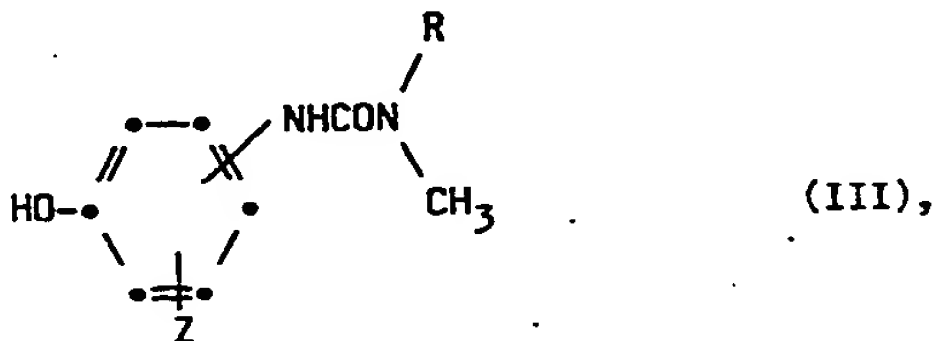
35

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen Het für einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen oder durch gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituierten Benzthiazolylrest steht.

Man erhält die Verbindungen der Formel I, bei denen n 1 bedeutet, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



in der Het und X die oben genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen, insbesondere für Chlor, steht, mit einem Phenol der Formel



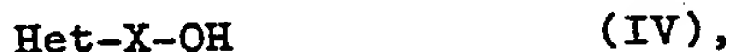
in der R und Z die oben genannten Bedeutungen haben, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise in Gegenwart einer Base durchgeführt, wobei die Menge an Base, bezogen auf die Verbindung der Formel II, 1,0 bis 1,5 Mol beträgt. Geeignete Basen sind Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalihydroxide, wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid.

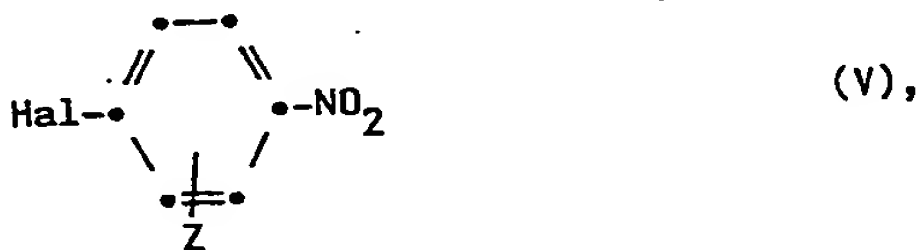
Als Lösungsmittel kommen polare organische Lösungsmittel, wie Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, oder Wasser in Betracht. Wird die Reaktion in wässrigem Medium durchgeführt, wird zweckmäßigerweise ein Phasentransferkatalysator, z.B. Tetrabutylammoniumiodid, zugesetzt. Die Menge an Phasentransferkatalysator beträgt etwa 0,01 bis 0,1 Mol, bezogen auf Verbindung der Formel II.

Die Reaktionskomponenten werden in äquimolarem Verhältnis umgesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Komponente stört nicht.

Man erhält die Verbindungen der Formel I, bei denen  $n = 1$  bedeutet, auch durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

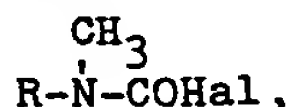


in der Het und X die oben genannten Bedeutungen haben,  
mit Halogennitroaromaten der Formel



25 in der Z die oben genannten Bedeutungen hat und Hal für Halogen steht,  
Reduktion der Nitroverbindung und Umsetzung des Anilin-derivats mit

- 30 a) einem Isocyanat der Formel  $\text{RNCO}$  oder  
b) einem Carbaminsäurechlorid der Formel



35 wobei R jeweils die oben genannten Bedeutungen hat und Hal für Halogen steht. Das Anilinderivat kann

auch phosgeniert und mit einem Amin der Formel  $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{R}$  zum Harnstoffderivat umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel IV mit den Verbindungen der Formel V wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit den Verbindungen der Formel III.

Die Reduktion der erhaltenen Nitroverbindungen erfolgt in bekannter Weise durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel oder Pd/C bzw. durch Umsetzung mit Reduktionsmitteln, wie Zinn(II)-chlorid oder Eisenpulver in Salzsäure.

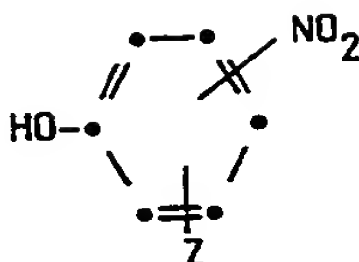
Die Überführung der dabei erhaltenen Anilinderivate in die Harnstoffe erfolgt ebenfalls in bekannter Weise durch Umsetzung mit Methylisocyanat in inerten Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetonitril, Toluol oder Tetrahydrofuran, bzw. durch Umsetzung mit Carbaminsäurechloriden in Pyridin zwischen 0 und 50°C oder in inerten Lösungsmitteln, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, unter Zuhilfenahme einer Base, wie Triethylamin, Pyridin, einem Alkalicarbonat oder einem Alkalihydrogencarbonat.

Verbindungen der Formel I, in der n 1 bedeutet, erhält man auch durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

Het-X-Hal

(VI),

in der Het und X die oben genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, mit Nitrophenolderivaten der Formel



(VII),

5

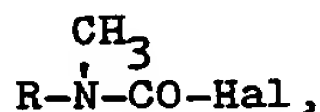
in der Z die oben genannten Bedeutungen hat, in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C,

Reduktion der Nitroverbindung und Umsetzung des Anilin-derivates mit einem Isocyanat der Formel



oder einem Carbaminsäurechlorid der Formel

15



wobei R jeweils die oben genannten Bedeutungen hat und Hal für Halogen, vorzugsweise für Chlor, steht. Das Anilin-derivat kann auch phosgeniert und mit einem Amin der Formel  $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{R}$  zum Harnstoffderivat umgesetzt werden.

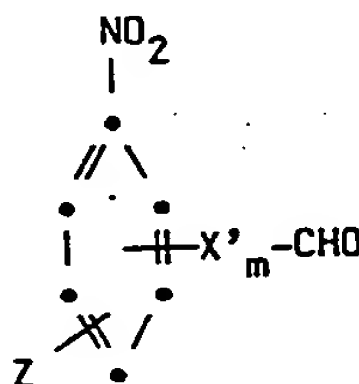
20

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel VI mit den Verbindungen der Formel VII wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit den Verbindungen der Formel III.

25

Verbindungen der Formel I, in der n 0 bedeutet, erhält man durch Umsetzung von Aldehyden der Formel

30



(VIII),

35

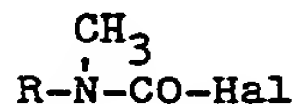
in der X' einen unverzweigten oder verzweigten Alkylen-  
rest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und m 0 oder 1 bedeuten  
und Z die oben genannten Bedeutungen hat,  
mit einer aktiven Methylenverbindung der Formel

5



10

in der Het die oben genannten Bedeutungen hat, anschließende  
Hydrierung des Reaktionsproduktes und Umsetzung mit einem  
Carbaminsäurehalogenid der Formel



15

oder mit einem Isocyanat der Formel



wobei R jeweils die oben genannten Bedeutungen hat und Hal  
für Halogen, vorzugsweise für Chlor, steht.

20

Die Umsetzung der Aldehyde der Formel VIII mit den Methylen-  
verbindungen der Formel IX werden in einem inerten Lösungs-  
mittel, beispielsweise in Essigsäure unter Zugabe von  
Acetanhydrid, bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C durch-  
geführt. Die Reaktionskomponenten werden in äquimolarem Ver-  
hältnis eingesetzt; ein Überschuß der einen oder anderen  
Komponente stört nicht.

25

30

Die Reduktion der so erhaltenen Nitroverbindungen erfolgt  
in bekannter Weise durch katalytische Hydrierung unter Zu-  
gabe von z.B. Raney-Nickel oder Pd/C; die C-C-Doppelbindung  
wird im Zuge dieser Reaktion ebenfalls hydriert.

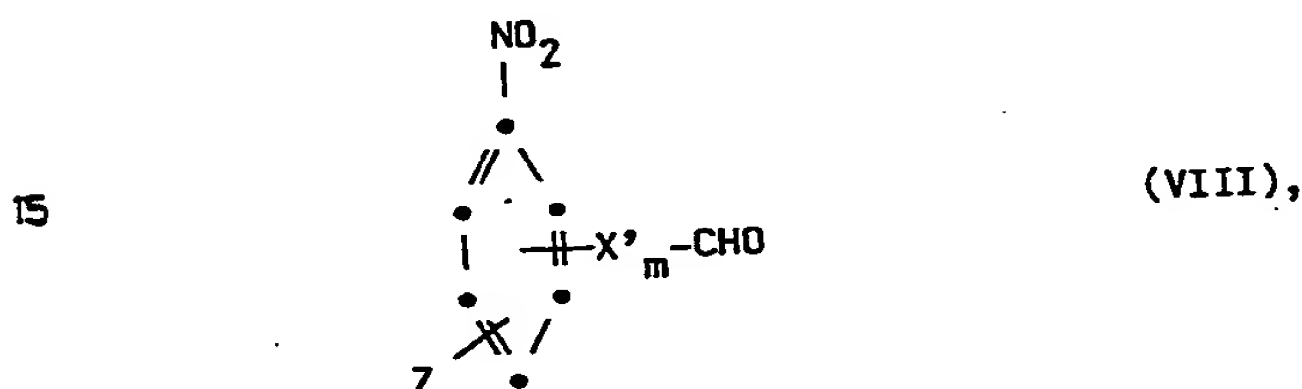
35

Die Überführung der dabei erhaltenen Anilinderivate in die  
Harnstoffe erfolgt in ebenfalls bekannter Weise durch Um-  
setzung mit Methylisocyanat in einem inerten Lösungsmittel,

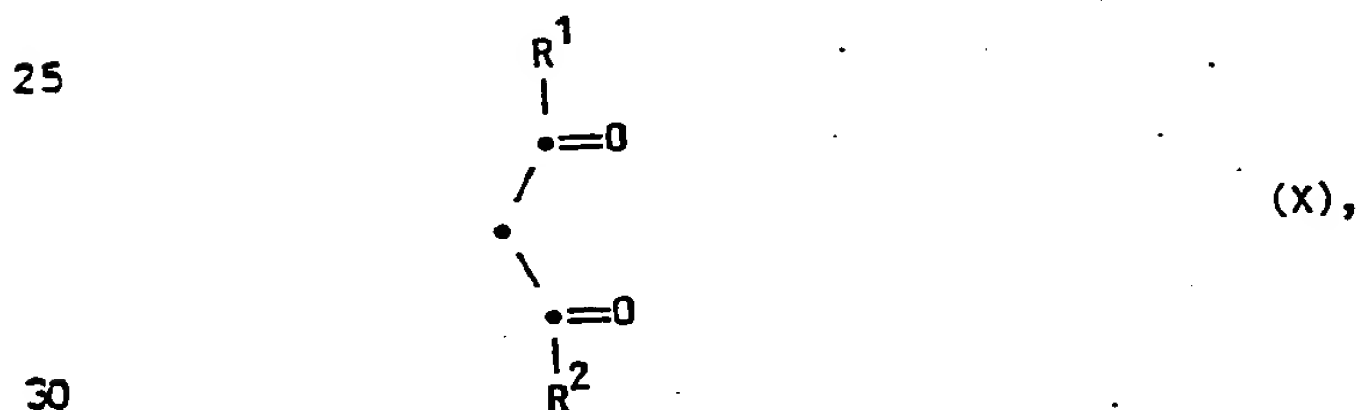


wie Toluol, Aceton, Acetonitril, oder durch Umsetzung mit Carbaminsäurechloriden in Pyridin bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C oder in inerten Lösungsmitteln, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, unter Zuhilfenahme einer organischen Base, wie Triethylamin oder Pyridin, oder einer anorganischen Base, wie Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat.

Verbindungen der Formel I, in der n 0 und Het einen gegebenenfalls substituierten Pyrazol- oder Isoxazolring bedeuten, lassen sich aus Aldehyden der Formel



20 in der X' eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und m 0 oder 1 bedeuten und Z die oben genannten Bedeutungen hat, mit einer aktivierten Methylenverbindung der Formel

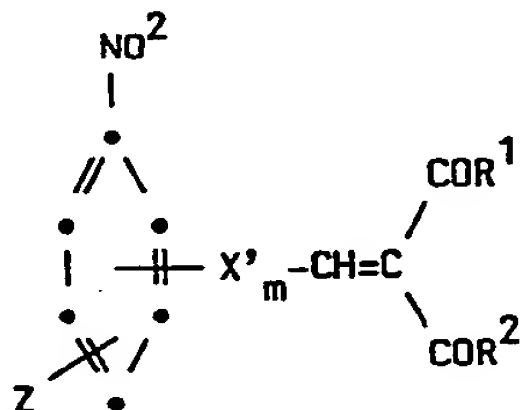


in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Alkyl mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen bedeuten, durch anschließende Hydrierung und Umsetzung mit einem

35

Hydrazinderivat der Formel  $\text{NH}_2\text{NHR}^3$ , in der  $\text{R}^3$  Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl bedeutet, oder mit Hydroxylamin herstellen.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel VIII mit Verbindungen der Formel X wird in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Toluol, unter Zugabe katalytischer Mengen von z.B. Eisessig/Piperidin bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C unter Wasserauskreisung durchgeführt. Die dabei als Zwischenprodukt gewonnene ungesättigte Verbindung



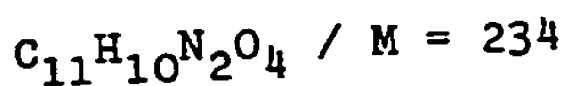
wird in bekannter Weise mit Raney-Nickel oder Pd/C hydriert und dann mit gegebenenfalls substituierten Hydrazinen der Formel  $\text{NH}_2\text{NHR}^3$ , in der  $\text{R}^3$  Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl bedeutet, oder mit Hydroxylamin cyclisiert. Die so erhaltenen Aniline lassen sich nach den oben beschriebenen Methoden in die Harnstoffe der Formel I überführen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

#### Beispiel 1

113 Gewichtsteile 3-Methyl-5-hydroxymethyl-isoxazol und 141 Gewichtsteile p-Fluornitrobenzol werden in 200 Volumenteilen Dimethylformamid mit 138 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat versetzt und 20 Stunden bei 135°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser eingerührt, und das 4-(3-Methyl-

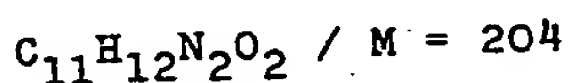
-isoxazol-5-yl-methoxy)-nitrobenzol wird abgesaugt; Ausbeute 201 g; Schmelzpunkt 127-128°C.



5

Ber.: C 56,41 % H 4,30 % N 11,96 %  
 Gef.: C 56,7 % H 4,3 % N 11,9 %

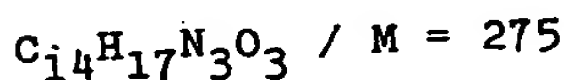
10 220 Gewichtsteile 4-(3-Methyl-isoxazol-5-yl-methoxy)-nitrobenzol werden in 365 Gewichtsteilen Ethanol und 446 Gewichtsteilen conc. Salzsäure suspendiert und portionsweise mit 767 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Temperatur wird dabei zwischen 50 und 60°C gehalten. Es wird noch 2 Stunden lang bei 60°C nachgerührt, die erhaltene Lösung dann in 2480 Ge-  
 15 wichtsteile Eis und 1622 Gewichtsteile 50 %ige Natronlauge eingerührt. Das 4-(3-Methyl-isoxazol-5-yl-methoxy)-anilin wird dann abgesaugt; Ausbeute 139 g; Schmelzpunkt 67-69°C.



20

Ber.: C 64,69 % H 5,92 % N 13,72 %  
 Gef.: C 64,1 % H 5,8 % N 13,6 %

25 20,4 Gewichtsteile 4-(3-Methyl-isoxazol-5-yl-)methoxyanilin werden in 150 Volumenteilen Pyridin gelöst und bei 20°C tropfenweise mit 10,8 Gewichtsteilen Dimethylcarbaminsäurechlorid versetzt. Nach 20 Stunden wird in Eiswasser/Salzsäure eingerührt, und der N-[4-(3-Methyl-isoxazol-5-yl-methoxy)-phenyl]-N',N'-dimethylharnstoff  
 30 wird abgesaugt; Ausbeute 14,1 g; Schmelzpunkt 121-122°C.

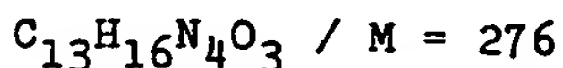


35 Ber.: C 61,08 % H 6,22 % N 15,26 %  
 Gef.: C 61,5 % H 5,9 % N 14,6 %

Beispiel 2

13,3 Gewichtsteile 2-Methyl-5-chlormethyl-1,3,4-oxadiazol werden in 200 Volumenteilen Aceton mit 18 Gewichtsteilen  
5 N-(3-Hydroxyphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff und 13,8 g Kaliumcarbonat 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

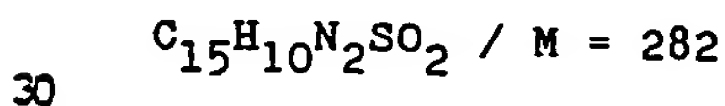
Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser eingerührt und abgesaugt. Man erhält 15,6 g N-[3-(2-Methyl-1,3,4-oxadiazol-5-  
10 -yl-methoxy)-phenyl]-N',N'-dimethylharnstoff vom Schmelzpunkt 102-105°C.



15 Ber.: C 56,51 % H 5,84 % N 20,28 %  
Gef.: C 56,1 % H 5,8 % N 19,5 %

Beispiel 3

20 149 Gewichtsteile 2-Methylbenzthiazol und 151 Gewichtsteile 4-Nitrobenzaldehyd werden in einem Gemisch aus 400 Volumen-  
teilen Eisessig und 400 Volumenteilen Acetanhydrid gelöst und 5 Stunden bei 130°C gerührt. Anschließend wird auf 70°C  
25 gekühlt, und 800 ml Ethanol werden vorsichtig zugefügt. Das erhaltene Gemisch wird gekühlt und abgesaugt.  
Ausbeute: 168 g  $\beta$ -(Benzthiazolyl-2)-4-nitrostyrol vom Schmelzpunkt 235-237°C.



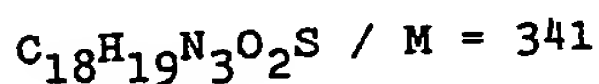
Ber.: C 63,82 % H 3,57 % N 9,92 % S 11,36 %  
Gef.: C 64,1 % H 3,6 % N 9,9 % S 11,2 %

35 150 Gewichtsteile  $\beta$ -(2-Benzthiazolyl)-4-nitrostyrol werden in 1500 Volumenteil n Tetrahydrofuran gelöst und mit 15 Ge-

Wichtsteilen Pd/C (10 %) versetzt. Nach Spülen mit Stickstoff wird Wasserstoff eingeleitet. Nach einigen Stunden ist die Wasserstoffaufnahme (44 l) beendet, es wird wiederum mit Stickstoff gespült, dann wird vom Katalysator abfiltriert und eingeeengt. Man erhält 135,6 g 4-( $\beta$ -Benzthiazol-2-yl-ethyl)-anilin vom Schmelzpunkt 79-81°C.

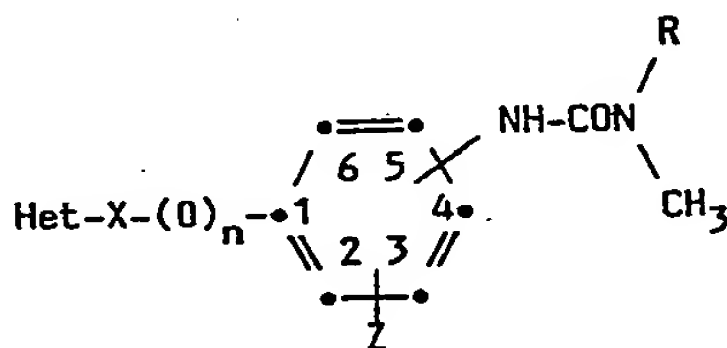
25,4 Gewichtsteile 4-( $\beta$ -Benzthiazol-2-yl-ethyl)-anilin werden in 150 Volumenteilen Tetrahydrofuran gelöst und mit 13,8 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden 13,6 Gewichtsteile N-Methyl-N-methoxycarbaminsäurechlorid zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren wird in Eiswasser gegeben, mit Methylenchlorid extrahiert und eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 23,3 g N-[4-( $\beta$ -Benzthiazol-2-yl)-ethyl-phenyl]-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff vom Schmelzpunkt 85-87°C.



Ber.: C 63,32 % H 5,61 % N 12,31 % S 9,39 %  
Gef.: C 63,3 % H 5,5 % N 12,1 % S 9,8 %

Die folgenden Verbindungen der Formel I lassen sich nach den oben beschriebenen Methoden herstellen:



Verbin- dung Nr.	Het	25	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp [°C]
1	Benzthiazolyl-2		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	0	H	3	CH <sub>3</sub>	137-139
2	5-Phenyl-1,2,4-oxa- -diazolyl-3		-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	
3	5-Methyl-1,3,4-thia- diazolyl-2		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	139-145
4	3-tert.-Butylisoxa- zoly-5		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
5	3-Methylisoxazoly-5		-CH(CH <sub>3</sub> )-	1	H	4	CH <sub>3</sub>	zähes Öl
6	5-Phenyl-1,2,4-oxa- diazolyl-3		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
7	2-Phenylthiazolyl-4		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	94-96
8	1-Phenyl-3,5-dime- methyl-pyrazolyl-4		-CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	
9	Benzthiazolyl-2		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	95-98
10	1,3,5-Trimethyl-pyra- zoly-4		-CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	
11	5-Methyl-1,3,4-oxa- diazolyl-2		-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	102-105
12	3-Methyl-1,2,4-thia- diazolyl-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
13	3-Methyl-isoxazoly-5		-CH(CH <sub>3</sub> )-	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	zähes Öl
14	1,3,5-Trimethylpyra- zoly-4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	

Verbin- dung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp [°C]
15	3-tert.-Butyl-isoxa- zoly-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	125-128
16	5-Phenyl-1,2,4-oxa- diazoly-3	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
17	3-Phenyl-isoxazoly-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	123-125
18	3-Methylisoxazloyl-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
19	3-Methylisoxazoly-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	CH <sub>3</sub>	130-131
20	3-tert.-Butyl-is- oxazoly-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	
21	3-Methylisoxazoly-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	147-148
22	5-tert.-Butyl-1,2,4- -oxadiazoly-3	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
23	3-Ethylisoxazoly-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	119-120
24	3-tert.-Butyl-is- oxazoly-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
25	5-Methyl-1,3,4-thia- diazoly-2	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	168-171
26	Benzthiazoly-2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	CH <sub>3</sub>	170-172
28	5-Methyl-1,3,4-thia- diazoly-2	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	155-157
29	1-Phenyl-3,5-dime- thylpyrazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	01

Verbindung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp [°C]
30	Isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	109-111
31	5-Methyl-1,2,4-oxa- diazoly1-3	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
32	3-Methylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	H	176-180
33	3-Methylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
34	3-Ethoxycarbonyl- isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	72-75
35	Benzthiazoly1-2	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
36	3-Methylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	91-92
37	5-Methyl-1,2,4-oxa- diazoly1-3	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
38	5-Methyl-1,3,4-oxa- diazoly1-2	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	90-93
40	3-(4-Chlorphenyl)- isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	201-203
41	4,5-Dichlorimidazoly1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	151-153
42	3-Methoxymethylisoxa- zoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	H	100-101
43	3-Methylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4	CH <sub>3</sub>	
44	3-Phenylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	165-167
45	1,3,5-Trimethyl- pyrazoly1-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	



Verbin- dung Nr.	Het	25	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	5	Fp [°C]
46	3-Ethylisoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	72-73	
47	1-Phenyl-3,5-di- methylpyrazoly1-4		-CH <sub>2</sub> -	0	H	4	CH <sub>3</sub>		
48	2-Methylthiazoly1-4		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	65-67	
49	Benzthiazoly1-2		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>		
50	3-Methylisoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	109-112	
51	1,3,5-Trimethyl- pyrazoly1-4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	CH <sub>3</sub>		
52	3-Methylisoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OCH <sub>3</sub>	141-142	
53	3,5-Dimethyl- isoxazoly1-4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>		
54	1,3,5-Trimethyl- pyrazoly1-4		-CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	108-110	
55	3-Methylisoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4	OCH <sub>3</sub>	105-107	
56	3-Methylisoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	121-122	
57	3,5-Dimethylisoxa- zoly1-4		-CH <sub>2</sub> -	0	H	4	CH <sub>3</sub>		
58	Isoxazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	H	135-136	
59	3,5-Dimethylisoxa- zoly1-4		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>		
60	3-Ethylloxadiazoly1-5		-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	H	144-146	
61	4,5-Dichlorimida- zoly1-1		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	170-172	

Verbin- dung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp [°C]
62	3-(4-Chlorphenyl)- isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	152-154
63	Imidazoly1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
64	3-tert.-Butylisoxa- zoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	84-85
65	3-tert.-Butyl- isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	
66	3,5-Dimethylisoxa- zoly1-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	112-114
67	1,2,4-Triazoly1	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
68	3-Isopropylisoxa- zoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	H	111-113
69	Benzthiazoly1-2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	
70	Isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	112-113
71	3,5-Dimethylisoxa- zoly1-4	-CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	
72	2-Methylthiazoly1-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	115-117
73	3-tert.-Butyl- isoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	CH <sub>3</sub>	
74	3-Methylisoxazoly1-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-CH <sub>3</sub>	4	OCH <sub>3</sub>	
75	Benzthiazoly1-2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4	OCH <sub>3</sub>	85-87
76	3,5-Dimethylisoxa- zoly1-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	

Verbindung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harnstoffgruppe	R	Fp [°C]
77	3,5-Dimethylisoxazoly-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3	CH <sub>3</sub>	
78	1,3,5-Trimethylpyrazoly-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3	OCH <sub>3</sub>	
79	1,3,5-Trimethylpyrazoly-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3	CH <sub>3</sub>	
80	2-(4-Chlorbenzyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	97-99
81	2-(4-Chlorbenzyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	
82	2-(4-Chlorbenzyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	110-112
83	2-(4-Chlorbenzyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
84	2-(4-Chlorphenyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	116-117
85	2-(4-Chlorphenyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	
86	2-(4-Chlorphenyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	147-149
87	2-(4-Chlorphenyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
88	2-(4-Methoxyphenyl)-thiazoly-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	111-114

Verbin- dung Nr.	Het	25	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp [°C]
89	2-(4-Methoxyphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>		
90	2-(4-Methoxyphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>		130-132
91	2-(4-Methoxyphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>		
92	2-(3-Methylphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>		107-108
93	2-(3-Methylphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>		
94	2-(3-Methylphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>		123-125
95	2-(3-Methylphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>		
96	2-(2-Chlorphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>		
97	2-(2-Chlorphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>		
98	2-(2-Chlorphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>		130-132
99	2-(2-Chlorphenyl)- thiazolyl-4	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>		
100	3-(4-Nitrophenyl)- 1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>		188-190

Verbindung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harnstoffgruppe	R	Fp [°C]
101	3-(4-Nitrophenyl)- -1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	
102	3-(4-Chlorphenyl)- -1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OCH <sub>3</sub>	
103	3-(4-Chlorphenyl)- -1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	CH <sub>3</sub>	
104	3-(4-Chlorphenyl)- -1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	140-142
105	3-(4-Chlorphenyl)- -1,2,4-oxadiazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	
106	3-Methylisoxazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77-79
107	3-Methylisoxazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
108	3-Methylisoxazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
109	3-Methylisoxazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	CH(CH <sub>3</sub> )C CH	
110	3-Methylisoxazolyl-5	-CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
111	2-(4-Chlorphenyl)- -thiazol-4-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OCH <sub>3</sub>	160-161
112	2-(4-Chlorbenzyl)- -thiazol-4-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OCH <sub>3</sub>	114-115
113	Imidazolyl -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -		0	H	4	OCH <sub>3</sub>	61
114	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	120-122

Verbin- dung Nr.	Het	X	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	Fp. [°C]
115	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	111-112
116	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OCH <sub>3</sub>	128-130
117	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	CH <sub>3</sub>	110-112
118	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4	OCH <sub>3</sub>	87-89
119	4-Methylthiazol- -5-yl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4	CH <sub>3</sub>	90-93
120	1,2,4-Triazolyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	117-118
121	1,2,4-Triazolyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1	H	4	CH <sub>3</sub>	136-138
122	3-Methylisoxazolyl- -5-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Br	4	OCH <sub>3</sub>	130-133
123	3-Methylisoxazolyl- -5-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	3-Br	4	OCH <sub>3</sub>	91-93
124	3-Methylisoxazolyl- -5-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	H	3	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94-96
125	3-Phenyl-1,2,4-oxa- -diazol-5-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	H	4	OCH <sub>3</sub>	107-109
126	2-Methylthiazol- -4-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Cl	4	OCH <sub>3</sub>	99-101
127	2-Methylthiazol- -4-yl	-CH <sub>2</sub> -	1	2-Br	4	OCH <sub>3</sub>	102-104

Verbin- dung Nr.	Het	25	X	20	n	Z	Stellung der Harn- stoffgruppe	R	mp	Fp [°C]
128	2-Methylthiazol- -4-yl		-CH <sub>2</sub> -	1	2-CF <sub>3</sub>	4		OCH <sub>3</sub>	119-122	
129	5-Trifluormethyl- benzthiazol-2-yl		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4		CH <sub>3</sub>		
130	5-Trifluormethyl- benzthiazol-2-yl		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	4		OCH <sub>3</sub>		
131	5-Trifluormethyl- benzthiazol-2-yl		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3		CH <sub>3</sub>		
132	5-Trifluormethyl- benzthiazol-2-yl		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0	H	3		OCH <sub>3</sub>		

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.





0081141

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

5 Beispiele für Formulierungen sind:

- 10 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 15 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 13 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecyl-benzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25 III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 19 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 30
- 35

- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 50 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 64 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 36 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 46 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII.20 Teile der Verbindung Nr. 23 werden mit 2 Teilen  
Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen  
Fettalkohol-polyglykoether, 2 Teilen Natriumsalz  
eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und  
5 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig ver-  
mischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der Mittel kann im Vor-  
auflaufverfahren oder bei Nachauflaufen Anwendung erfolgen.  
10 Vorzugsweise werden die neuen Wirkstoffe nach dem Auflau-  
fen oder während des Auflaufens der unerwünschten Pflan-  
zen, sowohl auf Kulturflächen als auch auf unbebautem  
Land, ausgebracht. Sind die Wirkstoffe für die Kultur-  
pflanze weniger verträglich, so können auch Ausbringungs-  
15 techniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden  
Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß  
die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Mög-  
lichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe  
auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen  
20 oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed,  
lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Jahreszeit  
und Wachstumsstadium 0,025 bis 10 kg/ha und mehr, vorzugs-  
25 weise 0,1 bis 4,0 kg/ha, wobei sich die höheren Dosen be-  
sonders zur totalen Bekämpfung von Vegetationen eignen.

Die herbizide Wirkung von Verbindungen der Formel I wird  
30 durch Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm<sup>3</sup> Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät. Unmittelbar danach erfolgt bei Voraufbehandlung das Aufbringen der Wirkstoffe auf die Erdoberfläche. Sie werden hierzu in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Die Aufwandmengen variieren je nach Verbindung; sie betragen ungefähr 3,0 kg Wirkstoff/ha.

5 Nach dem Aufbringen der Mittel berechnet man die Gefäße leicht, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach deckt man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben ab, bis die Pflanzen angewachsen sind. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies

10 nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wird.

15

Für die Nachaufbehandlung zieht man die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm an und behandelt sie danach. Die für die Nachauf-

20 anwendung eingesetzten Sojapflanzen zieht man im Gegensatz zu der übrigen Erde in einem mit Torfmull (peat) angereicherten Substrat an, um ein günstigeres Wachstum zu gewährleisten. Zur Nachaufbehandlung werden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen

25 ausgewählt, oder aber sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmengen für die Nachaufbehandlung variieren je nach Wirkstoff. Sie betragen 0,125, 0,25, 0,5 bzw. 1,0 kg Wirkstoff/ha. Eine

30 Abdeckung unterbleibt bei der Nachaufbehandlung.

Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 30°C) und für solche gemäßigter Klimate 15 bis 25°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 3

35

bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet. Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler  
 5 Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

Bei den Testpflanzen handelt es sich um *Alopecurus myosuroides* (Acker-Fuchsschwanzgras), *Amaranthus retro-*  
 10 *flexus* (Zurückgekrümmter Fuchsschwanz), *Arachys hypogaea* (Erdnüsse), *Avena fatua* (Flughafer), *Chenopodium album* (Weißer Gänsefuß), *Desmodium tortuosum*, *Echinochloa crus-galli* (Hühnerhirse), *Euphorbia geniculata* (Südamerikan. Wolfsmilchart), *Galium aparine* (Kletten-  
 15 labkraut), *Glycine max.* (Soja), *Gossypium hirsutum* (Baum-  
 wolle), *Ipomoea* spp. (Prunkwindearten), *Lamium* spp. (Taubnesselarten), *Lolium multiflorum* (Ital. Raygras), *Mercurialis annua* (einjähriges Bingelkraut), *Nicandra physaloides* (Giftbeere), *Sesbania exaltata* (Turibaum),  
 20 *Sinapis alba* (Weißer Senf), *Solanum nigrum* (Schwarzer Nachtschatten), *Triticum aestivum* (Weizen), *Setaria italica*, *Sida spinosa*, *Viola tricolor* (Stiefmütterchen).

Bei Voraufaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 50, 56, 36, 52, 46, 21, 19, 5, 23, 64, 13 und  
 25 48 bei Aufwandmengen von 3,0 kg Wirkstoff/ha eine beachtliche herbizide Aktivität.

Bei Nachaufaufanwendung bekämpfen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 9, 26 und 64 mit je 0,5 kg sowie die  
 30 Verbindung Nr. 46 mit 1,0 kg/ha ein ganze Reihe von unerwünschten Pflanzen selektiv. Ebenso zeigen die Verbindungen Nr. 15, 48 und 50 mit 0,5 kg/ha, die Verbindungen  
 35 Nr. 36 und 21 mit 0,25 kg/ha und die Verbindungen Nr. 19 und 23 mit 0,125 kg/ha bei Nachaufaufanwendung eine

5 -selektive herbizide Wirkung. Die Verbindung Nr. 52 zeigt bei Nachauflaufanwendung und niedriger Aufwandmenge eine sehr gute Wirkung gegen breitblättrige unerwünschte Pflanzen. Bei Aufwandmengen von 3,0 kg/ha zeigen die Verbindungen Nr. 7, 29, 38, 72, 75, 94, 106, 124, 125 eine gute herbizide Wirkung.

10 In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden, können die Verbindungen der Formel I bzw. sie enthaltende herbizide Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

15

Botanischer Name	Deutscher Name
Ananas comosus	Ananas
Arachis hypogaea	Erdnuß
20 Asparagus officinalis	Spargel
Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
Beta vulgaris spp. esculenta	Rote Rübe
Camellia sinensis	Teestrauch
25 Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel
Carya illinoensis	Pekannußbaum
Citrus limon	Zitrone
Citrus maxima	Pampelmuse
Citrus reticulata	Mandarine
30 Citrus sinensis	Apfelsine, Orange

0081141

BASF Aktiengesellschaft

- 31 -

O.Z. 0050/35621

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Coffea arabica</i> ( <i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i> )	Kaffee
5	<i>Cucumis melo</i>	Melone
	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
10	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> ( <i>Gossypium arboreum</i> <i>Gossypium herbaceum</i> <i>Gossypium vitifolium</i> )	Baumwolle
15	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
	<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
20	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
25	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa</i> spp.	Obst- u. Mehlbanane
30	<i>Nicotiana tabacum</i> ( <i>N. rustica</i> )	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum

35



	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse
5	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
	<i>Phaseolus mungo</i>	Erdbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	<i>Petroselinum crispum</i>	Wurzelpetersilie
10	<i>spp. tuberosum</i>	
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus spp.</i>	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
15	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
	<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
20	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
25	<i>Sesamum indicum</i>	Sesam
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
	<i>Sorghum bicolor (s. vulgare)</i>	Mohrenhirse
	<i>Sorghum dochna</i>	Zuckerhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
30	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Vaccinium corymbosum</i>	Kulturheidelbeere
	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preißelbeere

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vigna sinensis</i> ( <i>V. unguiculata</i> )	Kuhbohne
5	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

10 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzo-

15 thiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuran-derivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate und andere in Betracht.

20 Außerdem ist es nützlich, die neuen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von

25 Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nicht-phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

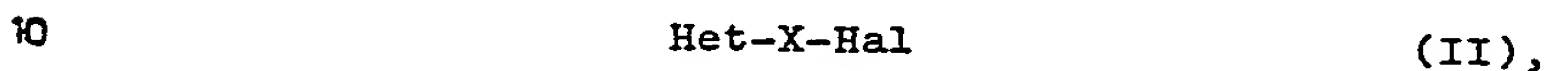
30

35

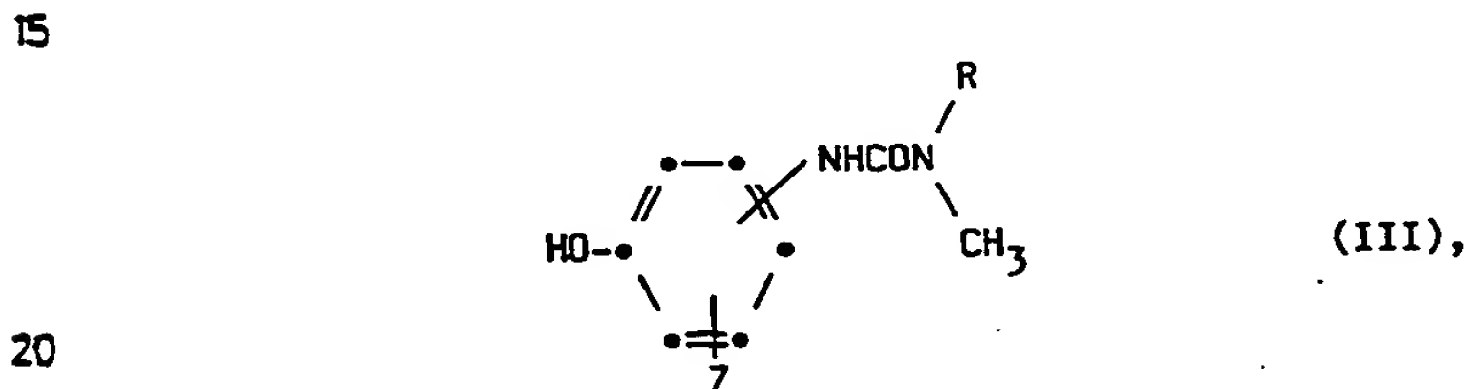


nenfalls substituiertes Phenyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituierten Benzthiazolylrest steht.

- 5 3. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, in der n 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



in der Het und X die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, mit einem Phenol der Formel



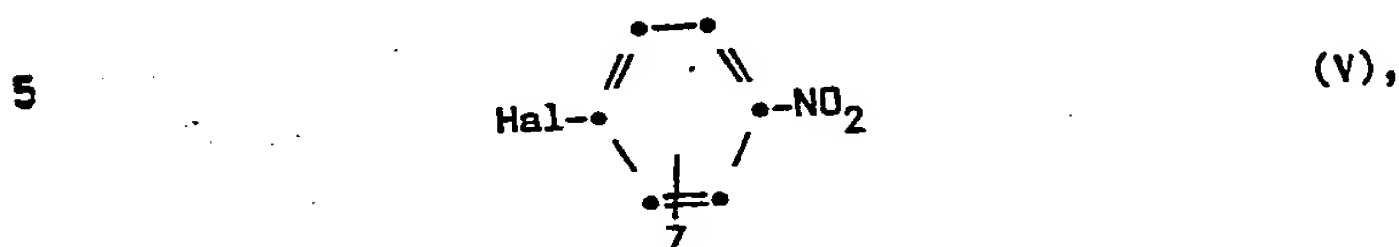
in der R und Z die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

25 in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C umsetzt.

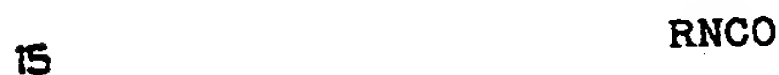
4. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, in der n 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



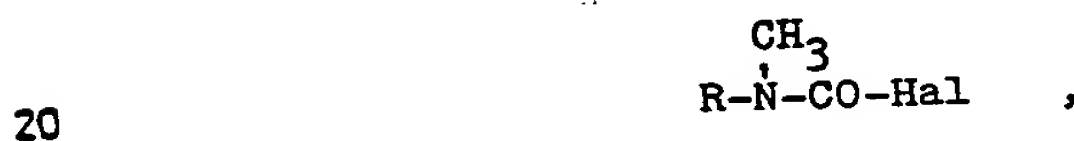
in der Het und X die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,  
mit Halogennitroaromaten der Formel



10 in der Z die oben genannten Bedeutungen hat und Hal für Halogen steht, bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C umgesetzt, die Nitroverbindungen reduziert und die so erhaltenen Anilinderivate mit einem Isocyanat der Formel

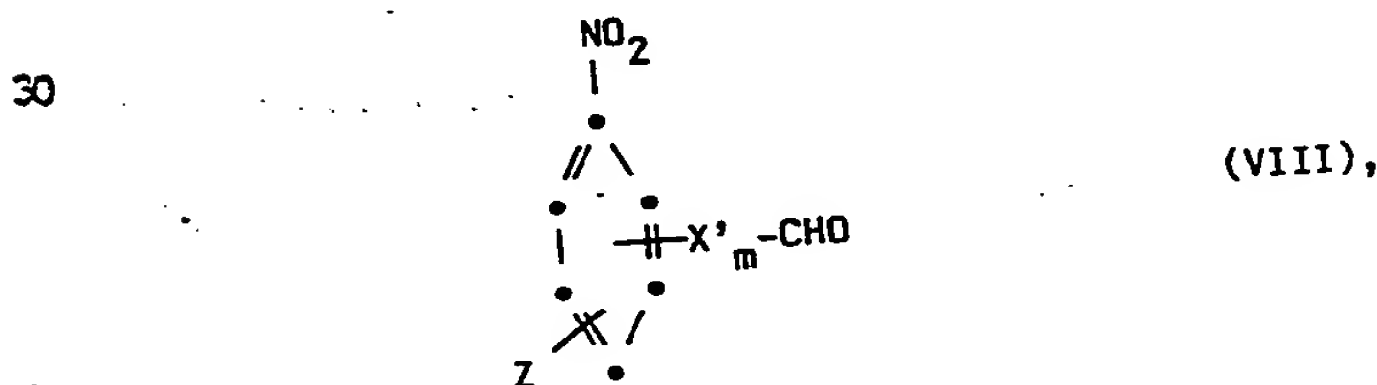


oder einem Carbaminsäurehalogenid der Formel



wobei R jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat und Hal für Halogen steht, umgesetzt.

25 5. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, in der n 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Aldehyd der Formel



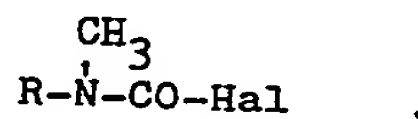
in der X' einen unverzweigten oder verzweigten Alky-  
lenrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und m 0 oder 1  
bedeuten und Z die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen  
hat,

mit einer aktiven Methylenverbindung der Formel



in der Het die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen  
hat,

umsetzt, das Reaktionsprodukt hydriert und durch  
Umsetzung mit einem Carbaminsäurehalogenid der Formel



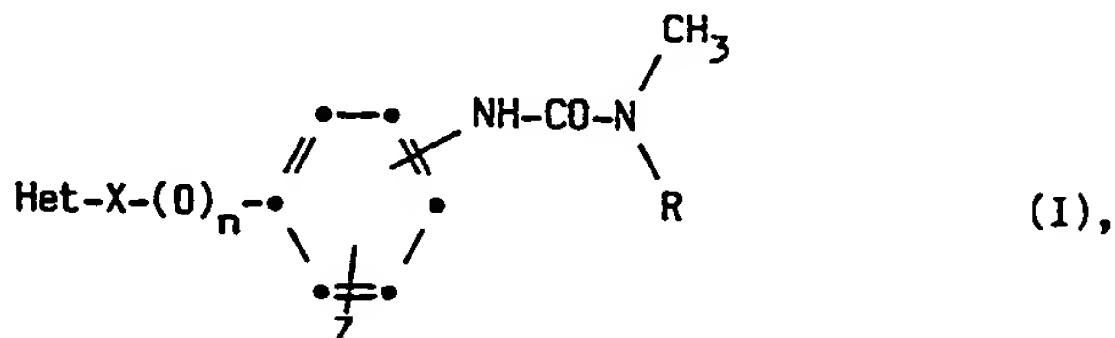
oder einem Isocyanat der Formel



wobei R jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen  
hat und Hal für Halogen steht, in das Harnstoffderi-  
vat überführt.

6. Herbizid, enthaltend ein Harnstoffderivat der  
Formel I gemäß Anspruch 1.

7. Herbizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und  
0,1 bis 95 Gew.% eines Harnstoffderivats der Formel



in der

- R Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-  
oder Alkoxyrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,  
X einen unverzweigten oder verzweigten Alkylenrest  
mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,  
Z Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl,  
Het einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl,  
Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl  
oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlen-  
stoffatomen oder durch gegebenenfalls substituier-  
tes Phenyl oder durch gegebenenfalls substituier-  
tes Benzyl substituierten Fünfringheterocyclus  
mit 1 bis 4 Heteroatomen, ausgewählt aus der  
Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff,  
Schwefel, mit Ausnahme von Thienyl, oder einen  
entsprechenden benzoannelierten, gegebenenfalls  
in gleicher Weise substituierten Fünfringhetero-  
cyclus und  
n 0 oder 1 bedeuten.

8. Herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Harnstoffderivat der Formel I enthält, wobei Het für einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen oder durch gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituierten Benzthiazolylrest steht.

9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen oder die von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhaltende Fläche mit einer herbizid wirksamen Menge eines Harnstoffderivats der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

10

15

20

25

30

35





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0081141

Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0858

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 9, 1. März 1982, Seite 594, Nr. 68809h, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 81 133 282 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19.10.1981 * Zusammenfassung *	1,6-9	C 07 D 261/08 C 07 D 261/18 C 07 D 271/06 C 07 D 271/10 C 07 D 231/12 C 07 D 233/68 C 07 D 277/24 C 07 D 277/64 C 07 D 285/08 C 07 D 285/12 A 01 N 47/30
A	DE-A-2 101 938 (RHONE-POULENC) * Ansprüche 1,3 *	1,6-9	
A	EP-A-0 022 750 (CIBA GEIGY) * Ansprüche *	1,6-9	
A	DE-A-2 801 509 (SCHERING AG) * Ansprüche *	1,6-9	
P	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 17, 25. Oktober 1982, Seite 689, Nr. 144858m, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 82 106 667 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 02.07.1982 * Zusammenfassung *	1,6-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )  C 07 D 231/00 C 07 D 233/00 C 07 D 261/00 C 07 D 271/00 C 07 D 277/00 C 07 D 285/00
A	FR-A-2 128 505 (SMITH KLINE AND FRENCH)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-03-1983	
		Prüfer HENRY J.C.	
<div><div><p>EPA Form 1503 03 82</p><p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>&amp; Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			

